

(2) 11  
XP-002509314

C:\EPOPROGS\SEA\...\epodata\sea\eplog\internal.log

WPI / Thomson

AN - 2000-092677 [08]

AP - JP19980162833 19980528

CPY - ELED; KABG

DC - A12 A14 A81 G03

DCR - [1] 10151 DIS; 140524 DIS

DW - 200008

IC - C08L11/02; C08F2/22; C08F236/18; C09J111/02

IN - ASANO K; NAGASAWA S; OBA H; ONISHI K; YAMAGUCHI M

LNKA- 2000-027000

MC - A04-B08 A07-B01 A08-C07 A08-M05 A10-E09B1 A12-A05A G03-B02D

PA - (ELED ) DENKI KAGAKU KOGYO KK

- (KABG ) KONISHI CO LTD

PN - JP11335491 A 19991207 DW200008

PR - JP19980162833 19980528

XIC - C08L-011/02; C08F-002/22; C08F-236/18; C09J-111/02; C08F-002/12;  
C08F-236/00; C08L-011/00; C09J-111/00

AB - NOVELTY - Chloroprene latex is obtained by polymerization of 100 pts. of chloroprene (or a mixture of chloroprene and a comonomer) and 0.5-10 pts. of ethylenically unsaturated carboxylic acids in the presence of 0-10 pts. of glycol ethers and 0.5- 10 pts. of polyvinyl alcohol (degree of saponification of 60-85 mol%).

DETAILED DESCRIPTION - Chloroprene latex is obtained by polymerization of 100 pts. of chloroprene (or a mixture of chloroprene and a comonomer) and 0.5-10 pts. of ethylenically unsaturated carboxylic acids in the presence of 0-10 pts. of glycol ethers and 0.5- 10 pts. of polyvinyl alcohol (degree of saponification of 60-85 mol%).

Chloroprene latex contains 10-70 wt.% of gels. Yellow index (YI) of dried film of the chloroprene latex (Xenon weatherometer 10 hrs) is less than 50.

- USE :

Used in a water-based adhesive containing no organic solvents.

- ADVANTAGE :

Product excels in balance of resistance to heat and water, as well as in color change by weathering.

ICAI- C08F2/22; C08F236/18; C08L11/02; C09J111/02

ICCI- C08F2/12; C08F236/00; C08L11/00; C09J111/00

INW - ASANO K; NAGASAWA S; OBA H; ONISHI K; YAMAGUCHI M

IW - CHLOROPRENE LATEX MANUFACTURE METHOD ADHESIVE COMPOSITION OBTAIN ETHYLENIC UNSATURATED CARBOXYLIC ACID PRESENCE GLYCOL POLYVINYL ALCOHOL

IWW - CHLOROPRENE LATEX MANUFACTURE METHOD ADHESIVE COMPOSITION OBTAIN ETHYLENIC UNSATURATED CARBOXYLIC ACID PRESENCE GLYCOL POLYVINYL ALCOHOL

NC - 1

NPN - 1

OPD - 1998-05-28

PAW - (ELED ) DENKI KAGAKU KOGYO KK

- (KABG ) KONISHI CO LTD

PD - 1999-12-07

TI - Chloroprene latex, manufacturing method and an adhesive composition - is obtained by polymerizing chloroprene and ethylenically unsaturated carboxylic acids in the presence of glycol ethers and polyvinyl alcohol

A01 - [001] 018; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58 D69 D84 C1

7A 140524; H0000; L9999 L2573 L2506; L9999 L2551 L2506; H0124; S9999  
S1025 S1014; S9999 S1605; S9999 S1616 S1605; S9999 S1627 S1605; L9999  
L2675 L2506; P0328; P0340  
- [002] 018; H0022 H0011; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58  
D69 D84 C1 7A 140524; G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F36  
F35; H0124; S9999 S1025 S1014; S9999 S1605; S9999 S1616 S1605; S9999  
S1627 S1605; L9999 L2675 L2506; L9999 L2528 L2506; L9999 L2551 L2506;  
P0328; P0088  
- [003] 018; H0022 H0011; R01079 G0828 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 D58  
D69 D84 C1 7A 140524; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26  
D51 D53 D58 D60 D84 F36 F35 10151; H0124; S9999 S1025 S1014; S9999  
S1605; S9999 S1616 S1605; S9999 S1627 S1605; L9999 L2675 L2506; L9999  
L2528 L2506; L9999 L2551 L2506; P0328; P0088  
- [004] 018; ND03; ND01; Q9999 Q6644; B9999 B4262 B4240; B9999 B4273  
B4240; B9999 B4728 B4568  
- [005] 018; D01 D11 D10 D50 D88 F04; C999 C215; C999 C293  
- [006] 018; A999 A624 A566; A999 A635 A624 A566; A999 A646 A624 A566  
A624 A566; P1707 P1694 D01

A02 - [001] 018; A999 A782; A999 A624 A566; A999 A635 A624 A566; A999 A646  
A624 A566; P1707 P1694 D01

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335491

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.<sup>a</sup>  
C 08 L 11/02  
C 08 F 2/22  
236/18  
C 09 J 111/02

識別記号

F I  
C 08 L 11/02  
C 08 F 2/22  
236/18  
C 09 J 111/02

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全9頁)

(21) 出願番号 特願平10-162833

(22) 出願日 平成10年(1998)5月28日

(71) 出願人 000105648  
コニシ株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号  
(71) 出願人 000003296  
電気化学工業株式会社  
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号  
(72) 発明者 永澤 滋  
埼玉県蓮田市椿山4-27-3  
(72) 発明者 浅野 邦彦  
埼玉県浦和市大久保銀家565-8  
(72) 発明者 大西 邦弘  
埼玉県鴻巣市竜馬室1107-4  
(74) 代理人 弁理士 渡辺 德廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロロブレンラテックス、その製造方法およびそれを用いた接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 有機溶剤を含まない水系接着剤に用いられる、接着性能のバランスの優れ、耐候変色性に優れたクロロブレンラテックスを提供する。

【解決手段】 クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部と、エチレン性不飽和カルボン酸0.5~10重量部を、グリコールエーテル類0~10重量部と、けん化度60~85モル%のポリビニルアルコール0.5~10重量部の存在下に重合して得られるクロロブレンラテックス。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部と、エチレン性不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、グリコールエーテル類0～10重量部と、けん化度60～85モル%のポリビニルアルコール0.5～10重量部の存在下に重合して得られるクロロブレンラテックス。

【請求項2】重合した後にグリコールエーテル類0～10重量部を添加してなる請求項1記載のクロロブレンラテックス。

【請求項3】クロロブレンラテックスのゲル含有率が10～70重量%である請求項1または2記載のクロロブレンラテックス。

【請求項4】クロロブレンラテックスの乾燥皮膜を、キセノンウェザーメーターで10時間の照射試験を行った後のイエローインデックスが50未満である請求項1乃至3のいずれかの項に記載のクロロブレンラテックス。

【請求項5】クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部と、エチレン性不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、グリコールエーテル類0～10重量部と、けん化度60～85モル%のポリビニルアルコール0.5～10重量部の存在下で重合することを特徴とするクロロブレンラテックスの製造方法。

【請求項6】請求項1乃至4のいずれかに記載のクロロブレンラテックスと、粘着付与樹脂を含有することを特徴とする接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤として有効なクロロブレンラテックス、その製造方法およびそれを用いた接着剤組成物に関する。さらに詳しくは接着性能のバランス、耐候変色性に優れ、水系コンタクト型接着剤として好適なクロロブレンラテックス、およびその製造方法、それを用いた接着剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ポリクロロブレンをベースとした接着剤は溶剤型が主流であった。しかし、近年溶剤型接着剤は製造や使用の際の有機溶剤による毒性、火気危険性、環境汚染などの問題から、脱溶剤化の要求が高まっている。

【0003】脱溶剤化の手法としては、溶剤型接着剤をラテックス接着剤に代替する方法が有効と考えられ、各種ポリマーを使用したラテックス接着剤の検討が盛んに行われている。

【0004】なかでもクロロブレンラテックス接着剤は、接合する被着体の双方に塗布し、これらの接着剤層を乾燥した後に貼り合わせることにより、貼り合わせ直後から高い接着力を発現する。こうした特徴から、水系

コンタクト型接着性としての利用を期待されている反面、コンタクト性、耐熱性、耐水性等の接着性能のバランスが必ずしも満足できるものではない他、耐候変色性を問題視される場合があり、この改良が課題とされてきた。

【0005】例えば、特公昭52-13983号公報には、クロロブレンを、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、ポリビニルアルコール、連鎖移動剤の存在下で重合するクロロブレンラテックス接着剤の製造方法が開示されている。

10 しかし、これらの公報の実施例に使用されているポリビニルアルコールは、けん化度87～89モル%、重合度500～600であり、これにより製造されたラテックスは、接着性能のバランスや耐候変色性が必ずしも満足されるものではなかった。

【0006】また、特開平6-287360号公報、特開平6-336579号公報、特開平7-165804号公報にも同様の製造方法が開示されているが、ここで使用されているポリビニルアルコールはいずれもけん化度88モル%のものであり、接着性能のバランスや耐候変色性に係る課題を解決できるものではなかった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解決し、接着物性のバランスに優れ、更に耐候変色性に優れたクロロブレンラテックスとその製造方法、それを用いた有機溶剤を含まない水系の接着剤組成物を提供するものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、特定のけん化度30を有するポリビニルアルコールを使用することにより、初期接着性、耐熱性、耐水性などの接着物性のバランスに優れ、更に耐候変色性に優れたクロロブレンラテックス、及びそれを用いた接着剤組成物が得られることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明は、クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部と、エチレン性不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、グリコールエーテル類0～10重量部と、けん化度60～85モル%のポリビニルアルコール0.5～10重量部の存在下に重合して得られるクロロブレンラテックスである。

【0010】さらに、本発明は、上記の重合して得られたクロロブレンラテックスに、グリコールエーテル類0～10重量部を添加してなるクロロブレンラテックスが挙げられる。前記クロロブレンラテックスのゲル含有率が10～70重量%であるのが好ましい。前記クロロブレンラテックスの乾燥皮膜を、キセノンウェザーメーターで10時間の照射試験を行った後のイエローインデックスが50未満であるのが好ましい。

50 【0011】また、本発明は、クロロブレンまたはクロ

クロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部と、エチレン性不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、グリコールエーテル類0～10重量部と、けん化度6.0～8.5モル%のポリビニルアルコール0.5～10重量部の存在下で重合することを特徴とするクロロブレンラテックスの製造方法である。また、本発明は、上記のクロロブレンラテックスと、粘着付与樹脂を含有することを特徴とする接着剤組成物である。

## 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部と、エチレン性不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、グリコールエーテル類0～10重量部と、けん化度6.0～8.5モル%のポリビニルアルコール0.5～10重量部の存在下に重合して得られるクロロブレンラテックス、その製造方法、及びそれを用いた接着剤組成物に関する。

【0013】更に、本発明は、クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部と、エチレン性不飽和カルボン酸0.5～10重量部を、グリコールエーテル類0～10重量部と、けん化度6.0～8.5モル%のポリビニルアルコール0.5～10重量部の存在下に重合して得られたクロロブレンラテックスに、更にグリコールエーテル類0～10重量部を添加してなるクロロブレンラテックス、その製造方法、及びそれを用いた接着剤組成物に関する。

【0014】本発明におけるクロロブレンラテックスは、代表的には、クロロブレン(2-クロロ-1,3-ブタジエンを示す)とエチレン性不飽和カルボン酸単独重合体との共重合体であり、またはクロロブレンと共に重合可能な単量体の1種以上とを更に共重合して得られる共重合体も含まれる。

【0015】本発明におけるクロロブレンと共に重合可能な単量体としては、例えば2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、1-クロロ-1,3-ブタジエン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸のエステル類、メタアクリル酸のエステル類等が挙げられ、必要に応じて2種以上用いてもかまわない。これらの単量体は、クロロブレンに対して0～50重量%の範囲で用いられる。

【0016】本発明におけるエチレン性不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、グルタコン酸などを挙げることが出来、これらを単独もしくは2種類以上併用して使用することもできる。

【0017】エチレン性不飽和カルボン酸の添加量としては、不飽和カルボン酸の種類、分子量によっても異なるが、本発明は、クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部あたり0.5～10重量部の添加が好ましく、より好ましくは

1～5重量部である。エチレン性不飽和カルボン酸の添加量が0.5重量部未満の場合には、接着強度、耐熱性が低下する他、ラテックスの安定性も低下する。また10重量部を越える場合には、ラテックスの貯蔵安定性が劣る。

【0018】本発明におけるポリビニルアルコールは、けん化度6.0～8.5モル%であることが必須である。ポリビニルアルコールのけん化度が8.5モル%を越えると耐水性が低下する他、耐候変色性に劣る。また6.0モル%未満の場合にはクロロブレンの重合制御面で問題を生じ、安定なラテックスを得ることが出来ない。より好ましくはポリビニルアルコールのけん化度は7.0～8.2モル%であり、このものを使用することにより、より安定に重合操作を行うことが可能となる。

【0019】本発明におけるポリビニルアルコールとしては、けん化度6.0～8.5モル%であるほか、重合度は2000～3000のものが好ましく、より好ましくは重合度200～700である。

【0020】本発明におけるポリビニルアルコールの添加量としては、クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な単量体100重量部あたり0.5～10重量部の添加が好ましい。より好ましくは2～5重量部であり、更に好ましくは2.5～4.5重量部である。ポリビニルアルコールの添加量が0.5重量部未満の場合には、乳化力が充分でなく、重合反応中に凝集物の発生が頻発する。また10重量部を越えると重合反応中に増粘が起り、攪拌を阻害し、異常発熱するなど安定重合が困難となるうえ、耐水性が低下する。

【0021】また本発明におけるクロロブレンラテックスは、トルエン不溶のゲル分含有率が10～70重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは20～60重量%、更に好ましくは30～50重量%の範囲である。ゲル分含有率が10重量%未満の場合には、接着強度、特に耐熱性が低下する傾向がある。またゲル分含有率が70重量%を越えると、コンタクト性、初期接着性が低下するほか、耐水性が低下する傾向がある。

【0022】クロロブレンラテックスのゲル分含有率を制御するには、①連鎖移動剤の使用とその使用量、②重合温度とさらに③重合率の制御によって可能となる。

【0023】まず連鎖移動剤としては、クロロブレンラテックスの製造に一般的に用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、n-ドデシルメルカバタンやtert-ドデシルメルカバタン等の長鎖アルキルメルカバタン類、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドやジエチルキサントゲンジスルフィド等のジアルキルキサントゲンジスルフィド類、ヨードホルム等の公知の連鎖移動剤を使用することができる。

【0024】本発明におけるグリコールエーテル類としては、グリコールモノエーテル、グリコールジエーテルなどが挙げられる。

【0025】本発明におけるグリコールモノエーテルの例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ-1-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール等が挙げられる。これらの中で特に、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルが好ましい。

【0026】本発明におけるグリコールジエーテルの例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。これらの中で特に、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテルが好ましい。これらのグリコールエーテル類は、単独または2種類以上を併用することが出来る。

【0027】グリコールエーテル類の添加量は、クロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な单量体100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0.5~5重量部、更に好ましくは2.0~5重量部が望ましい。

【0028】グリコールエーテル類は重合反応前および反応後のいずれかに添加してもよく、あるいは重合反応前および反応後の両方に添加してもよい。グリコールエーテル類を添加することにより、コンタクト性を改良し、接着性能のバランスがより向上する。またグリコールエーテル類の添加方法も特に限定されるものではなく、重合時および重合後のいずれの時期に添加することもできる。

【0029】本発明のクロロブレンラテックスの製造方法は、上述のクロロブレンまたはクロロブレン及びクロロブレンと共に重合可能な单量体100重量部と、エチレン性不飽和カルボン酸0.5~10重量部を、グリコールエーテル類0~10重量部と、けん化度60~85モル%のポリビニルアルコール0.5~10重量部の存在下で重合することにより行なう。

【0030】重合温度については、0~55°Cの範囲であることが重合制御上好ましい。なお重合反応をより円滑にかつ安全に行なうには、重合温度を30~50°Cとす

ることが好ましい。

【0031】また最終重合率については、80重量%以上とすることが好ましく、90重量%以上とすることがより好ましい。最終重合率が80重量%未満では、ゲル含有率が目的のレベルまで上がらない場合が多く好ましくない。

【0032】本発明において、クロロブレンラテックスの固体分濃度は40~65重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは50~60重量%の範囲である。より高い固体分濃度とすることにより、乾燥速度が速く、初期接着性により優れたラテックスとなる。なお固体分濃度については、重合時のモノマーと水の比率によっても調整できるが、重合後に濃縮を行い調整することが出来る。

【0033】本発明で得られたクロロブレンラテックスには、添加剤として粘着付与樹脂やその他の成分を添加して接着剤組成物とし、接着剤として用いることができる。添加剤としては、ジエタノールアミンなどの塩基性物質をpH調整剤として添加できるほか、脂肪族アルカノールアミド等の界面活性剤やロジン酸エステル樹脂、テルペンフェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族樹脂等の粘着付与樹脂、酸化亜鉛など金属酸化物、炭酸カルシウムやシリカなどの無機充填剤、ジブチルフタレートやプロセスオイルなどの可塑剤・軟化剤、更に各種老化防止剤などを任意に配合することができる。特に接着性能を制御する目的で粘着付与樹脂を使用することが好ましく、特にエマルジョン化した樹脂を添加することが簡便である。

【0034】本発明の接着剤組成物に含有される添加剤の量は、クロロブレンラテックス100重量部に対して、粘着付与樹脂は5~100重量部、その他の成分は0~50重量部が好ましい。また、接着剤組成物中の固体分濃度は40~70重量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは50~70重量%の範囲である。

【0035】本発明により得られたクロロブレンラテックス接着剤組成物は、紙、木材、布、皮革、レザー、ゴム、プラスチック、フォーム、陶器、ガラス、セラミック、金属などの同種、あるいは異種の接合接着用として好適である。また、接着時の施工方法に関しても、刷毛塗り、コテ塗り、スプレー塗布、ロールコーティングなどが可能である。

【0036】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものでない。なお、以下の説明における部および%は重量基準によって示す。

【0037】実施例1

内容積3リットルの反応器を用い、窒素気流下で、水94部およびポリビニルアルコール(ユニチカ・UMR-20H けん化度79モル%、重合度380)3.5部

を入れ加温（60°C）溶解した。この水溶液を室温近くまで冷却した後、この中にクロロブレン単量体97部、メタクリル酸3部、及びオクチルメルカプタン0.3部を加えた。これを40°Cに保持しながら亜硫酸ナトリウムと過硫酸カリウムを開始剤として用い重合しラテックスを得た。最終重合率は98%であった。

【0038】次に、このクロロブレンラテックスに、20%ジエタノールアミン水溶液を添加してpHを7に調整した後、1:2モル型脂肪酸アルカノールアミド（ダイヤモンドシムヤロックケミカル社製）の20%水溶液を3部添加した。更に減圧下で水分を蒸発させ濃縮を行い、固体分濃度が5.5%となるように調整した。

【0039】次に、このクロロブレンラテックスについて、以下の測定を行った。

【ゲル分測定】ラテックス試料を凍結乾燥し精秤してAとした。乾燥後の試料をトルエンで溶解（0.6%に調製）し、遠心分離機を使用し、更に200メッシュの金網を用いてゲルを分離した。ゲル分を風乾後110°C雰囲気下で、1時間乾燥し、精秤してBとした。ゲル分は下式に従がって算出した。

【0040】

【数1】ゲル分 = (B/A) × 100 (%)

結果を表1に示した。

【0041】〔常態剥離強度〕表1に示した处方で、ラテックス、粘着付与樹脂、亜鉛華の順に添加混合し、接着剤組成物を調製した。次に、帆布（25×150m）2枚各々に、200g（固体分）/m<sup>2</sup>の接着剤組成物を刷毛で塗布し、100°Cの雰囲気下3分間乾燥し、室温で1分放置後に塗布面を張り合わせハンドローラーで圧締した。圧締5日後、引張り試験機で、引張り速度50mm/minで、180°剥離強度を測定した。

【0042】〔高温剥離強度〕表1に示した处方で、ラテックス、粘着付与樹脂、亜鉛華の順に添加混合し、接着剤組成物を調製した。次に、帆布（25×150m）2枚各々に、200g（固体分）/m<sup>2</sup>の接着剤組成物を刷毛で塗布し、100°Cの雰囲気下3分間乾燥し、室温で1分放置後に塗布面を張り合わせハンドローラーで圧締した。圧締5日後、80°C雰囲気下で20分状態調整し、80°C雰囲気下で引張り試験機で、引張り速度50mm/minで、180°剥離強度を測定した。

【0043】〔耐水強度〕表1に示した处方で、ラテックス、粘着付与樹脂、亜鉛華の順に添加混合し、接着剤組成物を調製した。次に、帆布（25×150mm）2枚各々に、200g（固体分）/m<sup>2</sup>の接着剤組成物を刷毛で塗布し、100°Cの雰囲気下3分間乾燥し、室温で1分放置後に塗布面を張り合わせハンドローラーで圧締した。圧締5日後、水中に2日間浸漬し、引張り試験機で、引張り速度50mm/minで、180°剥離強度を測定した。

度を測定した。

【0044】〔耐候変色性〕生ラテックスを白色EVAフォーム上に、200g（固体分）/m<sup>2</sup>に刷毛で塗布し、室温下24時間乾燥した。これをキセノンウェザーメーター（スガ試験機社製）を用い、放射照度390W/m<sup>2</sup>、波長範囲300~700nm、ブラックパネル温度63°C、相対湿度50±5（%/RH）、水噴霧なしの条件で時間毎の色調変化を調べた。また色調は、Σ80カラーメジャーリングシステム（日本電色工業社製）でイエローインデックスを測定した。

【0045】実施例2

実施例1において、ポリビニルアルコールの種類をUMR-30H（けん化度79モル%、重合度540）とし、実施例1と同様に重合を行った。ゲル分、接着物性および耐候変色性を実施例1と同様に測定し、結果を表1に示した。

【0046】実施例3

実施例1において、ポリビニルアルコールの種類をUMR-20M（けん化度65モル%、重合度380）とし、実施例1と同様に重合を行った。なお実施例1と比較し重合中の反応制御が困難であった。ゲル分、接着物性および耐候変色性を実施例1と同様に測定し、結果を表1に示した。

【0047】実施例4

実施例1において、オクチルメルカプタンの添加量を0.25部として、実施例1と同様に重合を行った。ゲル分、接着物性および耐候変色性を実施例1と同様に測定し、結果を表2に示した。

【0048】実施例5

実施例1において、オクチルメルカプタンの添加量を0.35部として、実施例1と同様に重合を行った。ゲル分、接着物性および耐候変色性を実施例1と同様に測定し、結果を表2に示した。

【0049】実施例6

実施例1において、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノールを2.5部添加し、実施例1と同様に重合を行った。ゲル分、接着物性および耐候変色性を実施例1と同様に測定し、結果を表2に示した。

【0050】実施例7

実施例1で得られたクロロブレンラテックスに、3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノールを2.5部添加混合して得られたラテックスを用い、接着物性および耐候変色性を実施例1と同様に測定し、結果を表2に示した。

【0051】比較例1

実施例1において、ポリビニルアルコールの種類をデンカボバール・B-05（けん化度88モル%、重合度550）を使用し、実施例1と同様に重合を行った。ゲル分、接着物性および耐候変色性を実施例1と同様に測定し、結果を表3に示した。

## 【0052】比較例2

比較例1において、オクチルメルカプタンの添加量を0.25部として、実施例1と同様に重合を行った。ゲル分、接着物性および耐候変色性を実施例1と同様に測定し、結果を表3に示した。

## 【0053】比較例3

\* 【表1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3
ラテックス 処方	クロロブレン	97	97	97
	メタクリル酸	3	3	3
	オクチルメルカプタン	0.30	0.30	0.30
	純水	94	94	94
	ポリビニルアルコール1 <sup>1)</sup>	3.5		
	ポリビニルアルコール2 <sup>2)</sup>		3.5	
	ポリビニルアルコール3 <sup>3)</sup>			3.5
	ポリビニルアルコール4 <sup>4)</sup>			
接着剤配合 処方	3-メチル-3-メトキシ -1-ブタノール <sup>5)</sup>			
	ラテックス	100	100	100
	粘着付与樹脂 <sup>6)</sup>	40	40	40
ラテックス 重合条件	亜鉛華 <sup>7)</sup>	1	1	1
	重合温度 ℃	45	45	45
ラテックス 性状	固形分濃度 Wt%	55	55	55
	ゲル含有率 重量%	40	42	35
接着試験	常温剥離強度 N/mm	35	36	32
	高温剥離強度 N/mm	7	9	6
	耐水強度 N/mm	20	22	25
耐候変色性	イエロー インデックス	照射 0時間	15	16
		1時間	19	19
		3時間	22	21
		5時間	25	24
		7時間	30	28
		10時間	40	37

## 【0055】

【表2】

表 2

		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ラテックス 処方	クロロブレン	97	97	97	97
	メタクリル酸	3	3	3	3
	オクチルメルカプタン	0.25	0.35	0.30	0.30
	純水	94	94	94	94
	ポリビニルアルコール 1 <sup>(1)</sup>	3.5	3.5	3.5	3.5
	ポリビニルアルコール 2 <sup>(2)</sup>				
	ポリビニルアルコール 3 <sup>(3)</sup>				
	ポリビニルアルコール 4 <sup>(4)</sup>				
	3-メチル-3-メトキシ -1-ブタノール <sup>(5)</sup>			2.5	2.5 (後添加)
接着剤配合 処方	ラテックス	100	100	100	100
	粘着付与樹脂 <sup>(6)</sup>	40	40	40	40
	亜鉛華 <sup>(7)</sup>	1	1	1	1
ラテックス 重合条件	重合温度 ℃	45	45	45	
ラテックス 性状	固体分濃度 Wt%	55	55	55	
	ゲル含有率 重量%	55	30	42	
接着試験	常温剥離強度 N/mm	33	33	40	43
	高温剥離強度 N/mm	10	5	9	8
	耐水強度 N/mm	13	24	24	22
耐候変色性	イエロー インデックス	照射 0時間	16	15	15
		1時間	20	20	19
		3時間	23	22	21
		5時間	28	24	24
		7時間	33	32	30
		10時間	41	42	39
					38

【0056】

【表3】

表 3

		比較例1	比較例2	比較例3	
ラテックス 処方	クロロブレン	97	97	97	
	メタクリル酸	3	3	3	
	オクチルメルカプタン	0.30	0.25	0.35	
	純水	94	94	94	
	ポリビニルアルコール 1 <sup>(1)</sup>				
	ポリビニルアルコール 2 <sup>(2)</sup>				
	ポリビニルアルコール 3 <sup>(3)</sup>				
	ポリビニルアルコール 4 <sup>(4)</sup>	3.5	3.5	3.5	
接着剤配合 処方	3-メチル-3-メトキシ -1-ブタノール <sup>(5)</sup>				
	ラテックス	100	100	100	
	粘着付与樹脂 <sup>(6)</sup>	40	40	40	
ラテックス 重合条件	亜鉛華 <sup>(7)</sup>	1	1	1	
	重合温度 ℃	45	45	45	
ラテックス 性状	固形分濃度 Wt%	55	55	55	
	ゲル含有率 重量%	45	58	33	
接着試験	常温剥離強度 N/mm	34	30	31	
	高温剥離強度 N/mm	5	7	3	
	耐水強度 N/mm	5	3	8	
耐候変色性	イエロー インデックス	照射 0時間	16	14	15
		1時間	20	22	23
		3時間	35	37	36
		5時間	45	49	45
		7時間	61	63	64
		10時間	78	77	80

【0057】(注1) PVA; UMR-20H けん化度79モル% 重合度380 (ユニチカ社製)  
 (注2) PVA; UMR-30H けん化度79モル% 重合度540 (ユニチカ社製)  
 (注3) PVA; UMR-20M けん化度65モル% 重合度380 (ユニチカ社製)  
 (注4) PVA; B-05 けん化度88モル% 重合度550 (電気化学工業社製)  
 (注5) 3-メチル-3-メトキシ-1-ブタノール: ソルフィット (クラレ社製)  
 (注6) テルペン変性フェノール樹脂エマルジョン; タマノールE-100 (荒川化学工業社製)  
 (注7) 亜鉛華; AZ-SW (大崎工業社製)

【0058】以上の実施例と比較例の比較より、本発明のクロロブレンラテックスは接着強性能、特に耐熱性と耐水性のバランスにすぐれ、更に耐候変色性にも優れていることが明かであり、布、合板など木材接着、紙材、合成樹脂、鋼板などの接着に特に好適なクロロブレンラテックス接着剤組成物と、その製造方法を提供することが出来る。

## 40 【0059】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、耐熱性と耐水性等の接着物性のバランスに優れ、更に耐候変色性に優れたクロロブレンラテックスとその製造方法、それを用いた有機溶剤を含まない水系の接着剤組成物を提供することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 大場 宏昭  
新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地  
電気化学工業株式会社青海工場内

(72)発明者 山口 幹夫  
新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地  
電気化学工業株式会社青海工場内